

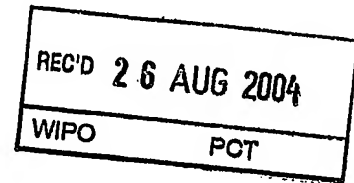
09. Juli 2004

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 4 / 0 0 7 5 9 2

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 31 484.9

Anmeldetag: 11. Juli 2003

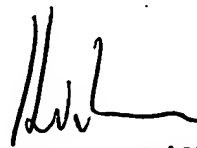
Anmelder/Inhaber: Construction Research & Technology GmbH,
83308 Trostberg/DE

Bezeichnung: Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit
verbesserten Oberflächeneigenschaften,
Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren
Verwendung

IPC: C 08 G, C 08 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Juni 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Hintermeier

Construction Research & Technology
GmbH (CORTE)

83308 Trostberg

Trostberg, 4. Juli 2003
Unser Zeichen: S-MS-IPM-PAT
Dr. Schm-hg
DCC 18

Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten
Oberflächeneigenschaften, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren
Verwendung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

(Fluormodifizierte, wässrige) Polymere gewinnen aufgrund ihrer einzigartigen Oberflächeneigenschaften (wasser- und ölabweisend) immer mehr an Bedeutung und sind somit prädestiniert für die Verwendung als schmutzabweisende Beschichtungssysteme. Dies zeigt sich nicht zuletzt an der Fülle der zu diesem Thema in jüngerer Zeit veröffentlichten Literatur (R. Winter, P. G. Nixon, R. J. Terjeson, J. Nohtasham, N. R. Holcomb, D. W. Grainger, D. Graham, D. G. Castner, G. L. Gard, J. Fluorine Chem., 2002, 115(2), 107-113; R. D. van de Grampel, W. Ming, J. Laven, R. van der Linde, F. A. M. Leermakers, Macromol., 2002, 35(14), 5670-5680; V. Castelvetro, M. Aglietto, F. Ciardelli, O. Chiantore, M. Lazzari, L. Toniolo, J. Coat. Technol., 2002, 74, 57-66).

Wasserbasierende Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen basierend auf Perfluoralkylgruppen-haltigen Monomeren sind schon seit längerem bekannt. Sie dienen zur Hydro- und Oleophobierung vor allem von Textilien bzw. Teppichen auch in Verbindung mit weiteren Textilhilfsmitteln, vorausgesetzt die Perfluoralkylgruppen sind linear und enthalten mindestens 6 Kohlenstoff-Atome.

Zur Herstellung dieser Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen via Emulsionspolymerisation werden unterschiedliche Emulgatorsysteme verwendet und man erhält je nach Art des verwendeten Emulgatorsystems anionisch oder kationisch stabilisierte Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen mit unterschiedlichen anwendungstechnischen Eigenschaften.

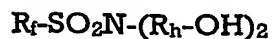
Wässrige Dispersionen von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Pfcopolymerisaten und ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel sind aus der Patentliteratur bereits seit einiger Zeit bekannt.

Die EP 0 452 774 A1 und DE 34 07 362 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten und/oder Pfcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und nicht-fluormodifizierten ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei als Pfcopolymerisat wässrige emulgatorfreie Polyurethan-Dispersionen verwendet wurden.

In der DE 36 07 773 C2 werden Perfluoralkylliganden enthaltende Polyurethane beschrieben, die in Form einer wässrigen Dispersion, jedoch unter Verwendung externer Emulgatoren, oder in Form einer Lösung in einem organischen Lösemittel(gemisch) ausschließlich zur Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder verwendet werden.

Perfluoralkylgruppen enthaltende Polyurethane zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien sind auch in den Patentedokumenten DE 14 68 295 A1, DE 17 94 356 A1, DE 33 19 368 A1, EP 0 103 752 A1, US 3,398,182 B1, US 3,484,281 B1 und US 3,896,251 B1 beschrieben. Diese Verbindungen erfordern allerdings für die Anwendung große Mengen und zeigen eine ungenügende Haftung auf dem Substrat.

Die WO 99/26 992 A1 beschreibt wässrige fluor- und/oder silikonmodifizierte Polyurethan-Systeme mit geringen Oberflächenenergien, die zu wasser- und lösemittelstabilen harten Polyurethan-Filmen mit anti-fouling Eigenschaften aushärten, wobei folgende beiden Perfluoralkyl-Komponenten offenbart werden:



mit R_f = Perfluoralkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen und R_h = Alkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen) und



mit R_f = C_4 - C_6 -Fluoralkyl, R'_f = C_1 - C_3 -Fluoralkyl und R = C_1 - C_2 -Alkyl).

In Wasser dispergierbare Sulfo-Polyurethan- oder Sulfo-Polyharnstoff-Zusammensetzungen mit niedriger Oberflächenenergie, speziell für tinteaufnehmende Beschichtungen, werden in der EP 0 717 057 B1 beschrieben, wobei die hydrophoben Segmente aus Polysiloxan-Segmenten oder einer gesättigten fluoraliphatischen Gruppe mit 6-12 Kohlenstoff-Atomen bestehen, von denen wenigstens 4 vollständig fluoriert sind.

Wässrige Dispersionen von wasserdispergierbaren Polyurethanen mit Perfluoralkyl-Seitenketten ohne die Verwendung externer Emulgatoren sind aus der EP 0 339 862 A1 bekannt. Als Isocyanat-reaktive Komponente wurde hier ein fluoriertes Polyol verwendet, das durch freie radikalische Addition eines Polytetramethylenglykols an ein fluoriertes Olefin (siehe EP 0 260 846 B1) erhalten worden ist. Die erhaltenen Polyurethan-Dispersionen besitzen aber durchweg Festkörpergehalte von unter 30 Gew.-% und benötigen zudem erhebliche Mengen an hydrophiler Komponente. Die Oberflächenenergien der getrockneten Filme betragen immer noch $> 30 \text{ dyne cm}^{-1}$.

In der US 4,636,545 werden wässrige Polyurethan-Dispersionen mit ggf. darin emulgierten blockierten Polyisocyanaten als Pflropfgrundlage zur radikalischen Pflropfung eines Polymerisats von ungesättigten Perfluoralkylmonomeren ($M > 367$ Dalton) und ggf. ungesättigten Comonomeren (in Lösemittel oder wässriger Emulsion) für die Hydro- und Oleophobierung von Textilien, natürlichen und synthetischen Fasern, Papier und Leder beschrieben. Der Festkörpergehalt beträgt 5 bis

50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, der Fluorgehalt 6 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%. Die fluoriierte Seitenkette wird nicht als Monomer in die PU-Hauptkette eingebaut, sondern als ungesättigte Fluorverbindung auf die Hauptkette einer fertigen PU-Dispersion radikalisch aufgepfropft. Dazu wird die ungesättigte Verbindung in Form einer Emulsion (lösemittelhaltig) der Polyurethan-Dispersion zugegeben.

Die US 5,703,194 beschreibt die kationische Polymerisation von Oxetanmonomeren mit perfluorierten Alkoxyseitenketten zur Herstellung von hydroxyfunktionellen Prepolymeren. Es werden jedoch keine wässrigen Systeme offenbart. Bedingt durch die Polyetherhauptkette sind die Systeme nicht UV-stabil.

In der EP 1 162 220 A1 werden kationische Polyurethan-Dispersionen, die thermisch nachvernetzbar sind, beschrieben. Die verwendeten Perfluoropolyether werden als Diol- oder Monolkomponente in die Hauptkette eingebaut. Die Molekularmassen der Polyurethane sind kleiner oder gleich 9000 Dalton.

Aus der WO 02/04 538 sind Systeme bekannt, bei denen Perfluoralkylseitenketten über Perfluorooxetanpolyol-Copolymere eingeführt werden. Bedingt durch die Polyetherhauptkette sind die Systeme nicht UV-stabil.

In der JP 09118843 werden wasserbasierende Zusammensetzungen aus fluormodifizierten Phosphorsäureestersalzen und einer niedermolekularen Urethanverbindung mit einem oder mehreren Perfluoralkylresten zur Vermeidung von Verfärbungen auf der Oberfläche von Abdichtungen an Stoßfugen beschrieben. Bei dieser Anmeldung handelt es sich nicht um ein PUR-Polymercoating.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine ggf. fluormodifizierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen für verschiedene Anwendungsbereiche zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzt und gleichzeitig unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung einer Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion gelöst, welche dadurch hergestellt worden ist, dass man

- a) eine Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit fluorierten Seitenketten herstellt, wobei man
 - a₁) 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus
 - (i) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder

Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate

und/oder

- (ii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen

und/oder

- (iii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter (ggf. fluormodifizierter) Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe der polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder O- und/oder F- und/oder Si- und/oder S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton,

0,01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und anschließend

- a₂) im Reaktionsgemisch aus Stufe a₁) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchführt

sowie ggf.

- b) anschließend die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a₂) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) umsetzt, wobei als Vernetzer-Komponente (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Verwendung geeigneter (Kombinationen) fluorierter Monomere in den Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen nicht nur harte Beschichtungssysteme bzw. Oberflächen mit sehr niedrigen kritischen Oberflächenspannungen γ_c (geringer als Teflon[®] mit 18,6 mN/m) und sehr hohen Kontaktwinkeln θ (im Bereich von Teflon[®] mit 111 °) zugänglich sind, sondern dass diese darüber hinaus auch noch eine gegenüber dem bekannten Stand der Technik deutlich verringerte Anschmutzungsneigung ("dirt pickup") aufweisen. Dieses Eigenschaftsprofil wird bereits mit sehr geringen Fluorgehalten (0,5 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Festharz) bzw. mit sehr geringen Mengen an fluorierten Monomeren erzielt. Entscheidend hierfür ist, dass die Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen kovalent gebundene fluorierte Seitenketten aufweisen, die über die Polyurethan-Basis-Dispersion und/oder über radikalisch polymerisierbare Monomere eingeführt werden können. Zudem war nicht vorhersehbar, dass die ggf. fluormodifizierten Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen auch noch lösemittelfrei oder lösemittelarm und mit hohen Festkörpergehalten

hergestellt werden können und nur einen sehr geringen Bedarf an stabilisierenden Gruppen benötigen.

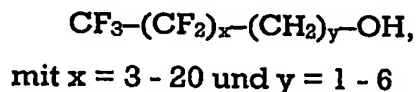
Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften ist definiert durch ihr mehrstufiges Herstellverfahren. In der Reaktionsstufe a) wird zunächst eine wässrige Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids (Bindemittel) hergestellt, die dann ggf. in der Reaktionsstufe b) dann ggf. weiter mit einer Vernetzer-Komponente (Härter) umgesetzt wird.

In der Reaktionsstufe a₁) werden 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit einem Gemisch aus 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate und/oder 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen und/oder 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter (ggf. fluormodifizierter) Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen

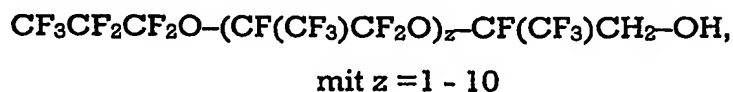
ausgewählt aus der Gruppe der polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und $R =$ beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton, und 0,01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können, zu einer (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion umgesetzt.

Als Komponente (A) werden ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionalisierte Polyurethan-Dispersionen auf Basis von (hydrophob modifizierten) Polyalkylenglykolen, aliphatischen oder aromatischen Polyestern, Polycaprolactonen, Polycarbonaten, α, ω -Polybutadienpolyolen, α, ω -Polymethacrylatdiolen, α, ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxanen, Makromonomeren, Telechelen, hydroxyfunktionellen Epoxid-Harzen, oxidativ trocknenden Alkydharzen auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren, hydroxyfunktionellen Polysulfiden oder Gemischen daraus eingesetzt.

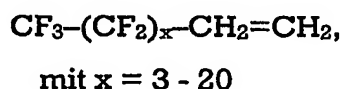
Insbesondere sind Polyurethan-Dispersionen geeignet, die als Baugruppen lateral fluormodifizierte Makromonomere auf Basis von Umsetzungsprodukten aus Perfluoroalkylalkoholen, Diisocyanaten und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden, und/oder Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkene mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen verwendet werden, und/oder Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin und/oder (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion mit Hilfe des High Solids Zero VOC Process (vgl. EP 1 064 314 B1 sowie DE 102 08 567 A1) hergestellt. Dieses Verfahren stellt eine universelle Methode zur Herstellung von maßgeschneiderten Polyurethan-Dispersionen dar. Die geringen technischen Anforderungen des Verfahrens und der völlige Verzicht auf flüchtige und/oder nichtflüchtige organische Lösemittel ermöglichen hohe Raum/Zeit-Ausbeuten bei niedrigen Kosten. Die Performance der erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen hinsichtlich Lösemittel-Freiheit, Festkörper-Gehalt, Materialeigenschaften sind bemerkenswert. Hervorzuheben sind außerdem die Einfachheit und Reproduzierbarkeit des Verfahrens sowie die Lagerstabilität der

Produkte. Diese Polyurethan-Dispersionen bzw. die Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere weisen aufgrund ihres Herstellverfahrens eine ideal linear segmentierte Struktur auf. Bedingt durch die ideal linear segmentierte Struktur der Polyurethan-Polymeren resultiert intermolekular eine sehr ausgeprägte und regelmäßige Domänen-Struktur aus Hartsegmenten und Weichsegmenten. Hartsegmente bestehen aus Strukturelementen mit starren Urethan- und Harnstoff-Gruppen sowie kurzkettigen Diolen, die eine starke interchenare Wechselwirkung ausüben. Weichsegmente bestehen aus flexiblen Struktur-Elementen mit Carbonat-, Ester- und Ether-Gruppen, die eine schwache interchenare Wechselwirkung ausüben.

Der Terminus "ideal linear segmentierten Polyurethan-Polyharnstoff-Polymere" implementiert, dass

- a) durch das zweistufige Herstellungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer nahezu ausschließlich symmetrische 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol gebildet werden, wobei die Polyole mit den reaktiveren sekundären Isocyanat-Gruppen reagieren und die 2 : 1 - Addukte terminale primäre Isocyanat-Gruppen aufweisen,
- b) durch das zweistufige Herstellungsverfahren für das Polyurethan-Prepolymer die Bildung von Oligourethanen unterdrückt wird, die bei einer vergleichsweise geringen Gesamtmenge an Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen (DMPA) und/oder der Sulfonsäure- bzw. Sulfonat-Gruppen zu einer unsymmetrischen Ladungsdichteverteilung im Polyurethan-Polyharnstoff-Polymer führen würde,
- c) die 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über drei Struktureinheiten verfügen, die über zwei Urethan-Gruppen miteinander verknüpft sind,

- d) entweder zwei der 2 : 1-Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über weitere Struktureinheiten und über eine oder zwei Harnstoff-Gruppen verknüpft sind (Kettenverlängerung mit difunktionellem Amin oder Wasser unter CO_2 -Abspaltung) oder aber ein 2 : 1-Addukt aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol zur Polymerkette hin über weitere Struktureinheiten (s. u.) und über eine oder zwei Harnstoff-Gruppen verknüpft ist (Kettenverlängerung mit difunktionellem Amin oder Wasser unter CO_2 -Abspaltung) und zum Polymerende hin über weitere Struktureinheiten und über eine Harnstoffgruppe verknüpft ist (Kettenstopfung mit monofunktionellem Amin und/oder Wasser unter CO_2 -Abspaltung),
- e) durch die Kettenverlängerung und ggf. Kettenstopfung sowie durch die Reaktion der verbleibenden NCO-Gruppen mit Wasser lineare Segment-Polymere mit exzellenten mechanischen Eigenschaften gebildet werden,
- g) eine gleichmäßige Verteilung der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen (DMPA) und/oder der Sulfonsäure- bzw. Sulfonat-Gruppen hergestellt wird,
- f) die Sequenz der Kettenverlängerungsmittel für die Erzielung der exzellenten mechanischen Eigenschaften unerheblich ist,

und damit eine regelmäßige Sequenz durch die Abfolge der definierten und symmetrischen 2 : 1 - Addukte aus 2 mol Polyisocyanat und 1 mol Polyol über das gesamte Polyurethan-Polyharnstoff-Polymer erhalten wird.

Die exzellenten Material-Eigenschaften der (fluormodifizierten) Polyurethan-Dispersionen werden bei geeigneter Prozessführung auf die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen übertragen. Je nach Wahl der (fluormodifizierten) Polyurethan-

(fluormodifizierten) Monomer-Komponente können Dehnung und Dehnung bei der Zugfestigkeit über weite Bereiche nahezu beliebig variiert werden.

Als Komponente (B)(i) werden mindestens ein Monomer mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate eingesetzt. Vorzugsweise werden Acrylsäure, Acrylsäureanhydrid, Acrylsäureamid, Acrylsäuredimethylamid, Acrylsäurenitril, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurevinylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäurebutylester, Acrylsäureisobutylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Acrylsäurehexylester, Acrylsäurecyclohexylester, Acrylsäureoctylester, Acrylsäure-(2-ethylhexylester), Acrylsäure-(3,3,5-trimethylhexylester), Acrylsäuredodecylester, Acrylsäureisododecylester, Acrylsäureoctadecylester sowie Acrylsäure-(2-hydroxyethylester), Acrylsäure-(hydroxypropylester) (Isomeren-Gemisch), Acrylsäure-[(2-dimethylamino)-ethylester], Acrylsäure-[(3-dimethylamino)-propylester], Acrylsäure-(3-sulfopropylester) Kaliumsalz, Methacrylsäure, Methacrylsäureanhydrid, Methacrylsäureamid, Methacrylsäuredimethylamid, Methacrylsäurenitril, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurevinylester, Methacrylsäurepropylester, Methacrylsäureisopropylester, Methacrylsäurebutylester, Methacrylsäureisobutylester, Methacrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäurehexylester, Methacrylsäurecyclohexylester, Methacrylsäureoctylester, Methacrylsäure-(2-ethylhexylester), Methacrylsäuredodecylester, Methacrylsäureisododecylester, Methacrylsäureoctadecylester, Methacrylsäurebenzylester sowie Methacrylsäure-(2-hydroxyethylester), Methacrylsäure-(hydroxypropylester) (Isomeren-Gemisch), Methacrylsäure-[(2-dimethylamino)-ethylester], Methacrylsäure-2,3-epoxypropylester,

Methacrylsäure-[2-(acetoacetoxy)-ethylester], Methacrylsäure-(3-sulfopropylester) Kaliumsalz, Dimethyl-[2-(methacryloyloxy)-ethyl]-(3-sulfopropyl)-ammonium-betain, Dimethyl-[3-(methacryloylamino)-propyl]-(3-sulfopropyl)-ammonium-betain, 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS®) und deren Salze, Styrol, Methylstyrol, Ethylstyrol, Divinylbenzol, Styrolsulfonsäure, Natrium-Salz eingesetzt. Daneben können auch noch (Meth)acrylsäureester mit einer radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung auf Basis von Methoxypolyethylenglykol, (Meth)acrylsäureester mit zwei oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen auf Basis von niedermolekularen und/oder hochmolekularen polymeren Polyolen eingesetzt werden. Grundsätzlich ebenfalls geeignet sind Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylester wie Vinylacetat, 1,3-Butadien, Isopren sowie Maleinsäureanhydrid und dessen Derivate. Besonders bevorzugt werden Kombinationen aus 5 bis 95 Gew.-% Methylmethacrylat und 5 bis 95 Gew.-% n-Butylacrylat.

Als Komponente (B)(ii) wird mindestens ein fluormodifiziertes Monomere mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-Isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen eingesetzt. Vorzugsweise werden 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptylacrylat, 1H,1H,9H-Hexadecafluorononylacrylat, 1H,1H,3H-Hexafluorobutylacrylat, 1H,1H,5H-Octafluoropentylacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylacrylat, 2-(Perfluorobutyl)ethylacrylat, 3-(Perfluorobutyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluorodecyl)ethylacrylat, 2-(Perfluorohexyl)ethylacrylat, 3-Perfluorohexyl-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-3-methylbutyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-5-methylhexyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluoro-7-

methyloctyl)ethylacrylat, 3-(Perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropylacrylat, 2-(Perfluorooctyl)ethylacrylat, 3-Perfluorooctyl-2-hydroxypropylacrylat, 1H,1H,3H-Tetrafluoropropylacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylacrylat, 1H-1-(Trifluoromethyl)trifluoroethylacrylat, 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptylmethacrylat, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptafluorodecylmethacrylat, 1H,1H,9H-Hexadecafluorononylmethacrylat, 1H,1H,3H-Hexafluorobutylmethacrylat, 1H,1H,5H-Octafluoropentylmethacrylat, 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat, 2-(Perfluorobutyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluorobutyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluorodecyl)ethylmethacrylat, 2-(Perfluorohexyl)ethylmethacrylat, 3-Perfluorohexyl-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-3-methylbutyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-5-methylhexyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluoro-7-methyloctyl)ethylmethacrylat, 3-(Perfluoro-7-methyloctyl)-2-hydroxypropylmethacrylat, 2-(Perfluorooctyl)ethylmethacrylat, 3-Perfluorooctyl-2-hydroxypropylmethacrylat, 1H,1H,3H-Tetrafluoropropylmethacrylat, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat, 2,2,2-Trifluoroethylmethacrylat, 1H-1-(Trifluoromethyl)trifluoroethylmethacrylat eingesetzt. Besonders bevorzugt werden (Per)fluoroalkylmethacrylate.

Als Komponente (B)(iii) wird mindestens ein (ggf. fluormodifiziertes) Monomer mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen wie polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen eingesetzt.

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeinen Formel $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$ besitzen, wobei $n > 4$ und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982), 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller RSiY_3 -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolisierbare Gruppe, wie z. B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10 871). Silasesquioxane der Formel $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z. B. $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ oder auch $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ und $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10 871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

Vorzugsweise werden polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ mit R = Methacryloyloxypropyl und ggf. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ und/oder H und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -Alkyl und/oder $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ -Cycloalkyl und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und/oder $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ und/oder Aminopropyl und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Isocyanatopropyl und/oder Triethoxysilylpropyl eingesetzt. Als besonders bevorzugt sind polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ mit R = Methacryloyloxypropyl und ggf. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ und/oder Alkyl anzusehen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel



zu verwenden, wobei $a = 0$ oder 1 , $b = 0$ oder 1 , $a + b = 1$, $m = 2, 6, 8, 10, 12$ sowie R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind, X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R , bedeuten und sowohl die Substituenten vom Typ R als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

Als Komponente (C) wird mindestens ein lipophiler Radikal-Initiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen eingesetzt, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120°C eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweist. Vorzugsweise werden anorganische Peroxide wie Ammoniumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide wie Percarbonate, Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid, Alkylperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Dialkylperoxide wie Di-tert.-butylperoxid, Acylalkylperoxide wie tert. Butylperoxybenzoat, Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) bzw. 2,2'-Azoisobutyronitril eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Radikal-

Initiatoren, die bei einer Zerfallstemperatur von 70 bis 90°C eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweisen, insbesondere 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril).

Das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (B) und (C) wird in einem Bereich von 0,001 bis 0,05 eingestellt.

Die Reaktionsstufe a₁) wird bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt.

Zur weiteren Durchführung dieses Verfahrens wird unter Anwendung der bei Polymerisationen üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a₂) im Reaktionsgemisch aus Stufe a₁) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchgeführt.

Zur Herstellung von Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen wird in der Technik üblicherweise das in der Literatur häufig als In-Situ Polymerisation bezeichnete Verfahren in seinen verschiedenen Varianten verwendet.

Variante A (Batch Process)

Die Monomeren werden einzeln bzw. im Gemisch vor der radikalischen Polymerisation vollständig in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.

Variante B (Seed-Feed Process)

Die Monomeren werden einzeln oder im Gemisch während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.

Variante C (Kombination aus Batch Process und Seed-Feed Process)

Ein Teil der Monomeren wird einzeln oder im Gemisch vor der radikalischen Polymerisation in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht und der Rest der Monomeren wird einzeln oder im Gemisch während der radikalischen Polymerisation kontinuierlich in die Polyurethan-Basis-Dispersion eingebracht.

Der Initiator kann zusammen mit den Monomeren oder separat zugegeben werden. Üblicherweise wird der Initiator vor der radikalischen Polymerisation in den Monomeren oder im Monomerengemisch gelöst oder in der mit Monomer oder Monomerengemisch versetzten Polyurethan-Basis-Dispersion gelöst.

Das Wasser dient zu Einstellung des Festkörpergehaltes und kann vor Zugabe der Monomeren bzw. des Monomerengemisches und/oder gemeinsam mit den Monomeren bzw. Monomerengemischen (Preemulsion) und/oder nach der radikalischen Polymerisation zugegeben werden.

Der Vorteil dieses Herstellungsverfahrens liegt darin, dass Monomere und Initiator zusammen bei Raumtemperatur zugegeben werden können und dass für deren Stabilisierung in der Polyurethan-Dispersion keinerlei zusätzliche (externe) Emulgatoren notwendig sind. Die Monomeren und der Initiator werden durch die Mizellen der Polyurethan-Dispersion emulgiert. Bei der radikalischen Polymerisation wird innerhalb der Micellen ein interpenetrating network aus Polyurethan-Harzen und Polymer-Harzen gebildet, die durch eine physikalische Vernetzung miteinander verbunden sind. Bei der Hybridisierung verringert sich die Ladungsdichte bzw. die Zahl der Carboxylat-Gruppen im Polyurethan-Polymer-Hybrid [$\text{meq} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$] üblicherweise beträchtlich. Die Ladungsdichte der Mizellen der Polyurethan-Dispersion bzw. der anionisch modifizierten Polyurethan-Polymeren ist in jedem Fall ausreichend groß, um zusätzlich sowohl die Monomeren als auch die aus

den Monomeren hergestellten Polymeren ausreichend stabilisieren zu können.

Die Emulsionspolymerisation in der Reaktionsstufe a₂) wird vorzugsweise ohne weitere Emulgatoren durchgeführt. Nach beendeter Polymerisation wird die fertige fluormodifizierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion gemäß einer bevorzugten Ausführungsform abgekühlt und über ein 100µm-Sieb filtriert, evtl. vorhandener erhärteter Schaum wird dabei vollständig abgetrennt. Die Lagerstabilität der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen beträgt mindestens ein Jahr.

Die Reaktionsstufe a₂) wird bei einer Temperaturdifferenz von $\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (C) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist, durchgeführt. Vorzugsweise wird die Reaktionsstufe a₂) bei einer Temperatur von $80 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei Verwendung von 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) als Komponente (C) durchgeführt.

Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen im anionisch modifizierten Polyurethan-Hybrid-Polymer aus den Komponenten (A) bis (C) wird auf 5 bis 25 meq·(100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 20 meq·(100-g)⁻¹, und die Säurezahl auf 2,5 bis 15 meq KOH·g⁻¹, vorzugsweise auf 5 bis 12,5 meq KOH·g⁻¹, eingestellt.

Der Festkörper-Gehalt an (fluormodifiziertem) Polyurethan-Polymer-Hybrid bestehend aus den Komponenten (A) bis (C) wird auf 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion eingestellt.

Das Verhältnis der anteiligen Festkörper-Gehalte aus (fluormodifiziertem) Polyurethan-Harz aus der Komponente (A) und (fluormodifiziertem) Polymer-Harz aus Komponenten (B) und (C) wird vorzugsweise auf 20 zu

80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, eingestellt.

Die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen enthalten weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln, wobei diese vorwiegend durch die Polyurethan-Basis-Dispersion eingeführt werden. Zur Verbesserung der Verfilmung bzw. Koaleszenz der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion können während oder nach der Herstellung gemäss den Reaktionsstufen a₁) und a₂) weitere organische Lösemittel bzw. Koaleszenzhilfsmittel wie N-Methylpyrrolidon, Glykolether wie Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) und cyclische Alkylencarbonate, eingesetzt werden. Bevorzugt enthält die (fluormodifizierte) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die (fluormodifizierte) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion lösemittelfrei vor.

Die mittleren Partikelgrößen der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen aus den Komponenten (A) bis (C) betragen 50 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 400 nm.

Die mittleren Molekularmassen (Zahlenmittel) der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen aus den Komponenten (A) bis (C) betragen 50 000 bis 500 000 Dalton.

Der Restmonomer-Gehalt beträgt weniger als 0,1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion.

Das reine Polymer aus den Komponenten (B) und (C) in Reaktionsstufe a₂) weist eine bevorzugte Glasübergangstemperatur von -50 bis +100 °C,

insbesondere -25 bis $+25$ °C, auf. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Fox-Gleichung.

Ggf. wird in der anschließenden Reaktionsstufe b) die Dispersions-Komponente (Bindemittel) aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a₂) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter) umgesetzt, wobei als Vernetzer-Komponente (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können. Das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (D) zur Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) beträgt 1 : 3 bis 1 : 5. Nach der Applikation erhält man ein hochvernetztes fluormodifiziertes Polyurethan-Beschichtungssystem mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit.

Als Vernetzer-Komponente (D) werden wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen, welche 0 bis 25 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten, eingesetzt. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) oder Kombinationen daraus. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch hydrophil modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von "Lackpolyisocyanaten" mit Polyethylenglykol zugänglich sind. Als

geeignete Polyisocyanate können beispielsweise handelsübliche HDI-Isocyanurate ohne (Handelsname Rhodocoat WT 2102, Fa. Rhodia AG) oder mit hydrophiler Modifizierung (Handelsname Basonat P LR 8878, Fa. BASF AG, Handelsname Desmodur DA bzw. Bayhydur 3100 der Fa. Bayer AG) eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische Polyisocyanate ohne permanente hydrophile Modifizierung.

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels wird die Vernetzer-Komponente (D) ("Härter", Teil B) kurz vor der Verarbeitung in die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) ("Stammlack", Teil A) eingemischt. Um ein problemloses Emulgieren zu erreichen, empfiehlt es sich, die Polyisocyanate mit geringen Mengen organischer Lösemittel wie z.B. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®), Butyl(di)glykolacetat oder Butylacetat zu verdünnen. Meistens sind einfache Emulgiertechniken beispielsweise mit einem mechanischen Rührwerk (Bohrmaschine mit Rührer) oder einfaches Mischen der beiden Komponenten per Hand ausreichend, um eine homogene Verteilung der Polyisocyanat-Tröpfchen in der Bindemittel-Komponente zu gewährleisten. Die Mengen der Bindemittel-Komponente und der Vernetzer-Komponente werden dabei so bemessen, dass das $\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH}_{(2)})$ -Equivalentverhältnis der Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-Komponente und der Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen der Bindemittel-Komponente auf 1,1 bis 1,6, vorzugsweise 1,2 bis 1,4 eingestellt wird.

Es lassen sich auf diese Weise, bedingt durch eine hohe Vernetzungsdichte in Verbindung mit einer hohen Härte, schmutzabweisende Beschichtungen mit hervorragenden Eigenschaften erzielen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit als auch in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften verbunden mit einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund des vergleichsweise niedrigen Gehalts an hydrophilen Gruppen in der

Bindemittel-Komponente zeichnen sich die Beschichtungen auch durch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aus.

Die Reaktionsstufe b) wird bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt.

Obgleich die erfindungsgemäß formulierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion in ein- und zweikomponentiger Form zum Einsatz kommen kann, ist die einkomponentige Form wegen der besseren Handhabbarkeit als bevorzugt anzusehen. Im Falle einer zweikomponentigen Applikation werden die (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen als Bindemittel-Komponente und wasseremulgierbare Polyisocyanate als Härter-Komponente eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie

- a) Anorganische Oberflächen,
wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaile, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metallegierungen,
- b) Organische Oberflächen,
wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier, glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder, Naturfasern, polare organische Polymere aller Art, Verbundmaterialien.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften eignen sich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung in den Anwendungsbereichen

Bau, wie z. B.

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings,
- Easy-To-Clean Coatings,
- weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach(ziegel)beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke, Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden, Parkdeckbeschichtungen, Sportböden),
- Abdichtungen,
- Betonfertigteile,
- Betonformteile,
- Fliese und Fuge,
- Kleb- und Dichtstoffe,
- Lärmschutzwände,
- Korrosionsschutz,
- Putze und Dekorputze,
- Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS)

sowie

Nichtbau und Industrie, wie z. B.

- Automobilindustrie,
- Coil Coatings,
- Einbrennlacke,
- Glasfassaden und Glasoberflächen,
- Keramik und Sanitärkeramik,

- Lederzurichtung,
- oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente,
- Papierbeschichtung,
- Rotoren von Windkraftanlagen
- Schiffsfarben.

Die erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften können für die jeweiligen Anwendungsgebiete in formulierter oder unformulierter Form eingesetzt werden. Bei den Formulierungsbestandteilen handelt es sich bspw. um Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder Polymer-Dispersionen, Füllstoffe, Pigmente und Nanopartikel aller Art oder geeignete Kombination daraus, wobei die einzelnen Formulierungs-Bestandteile dabei als inert zu betrachten sind. Die Formulierungs-Bestandteile können während und/oder nach der Herstellung der (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen eingebracht werden. Es ist prinzipiell auch möglich, innerhalb von Formulierungen die erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren und/oder Formulierungen auf Basis der erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften mit Formulierungen auf Basis von wässrigen oder nichtwässrigen Bindemitteln zu kombinieren. Der Begriff wässrige oder nichtwässrige Bindemittel kennzeichnet dabei wasserbasierende Polyurethane, Polymer-Dispersionen, redispergierbare Polymer-Pulver oder nichtwässrige lösemittelhaltige oder lösemittelfreie und ggf. reaktive Polymere. Zur Verbesserung der Ausrichtung der

Perfluoroalkylketten bzw. zur Verhinderung der Mizellbildung an der Oberfläche können ggf. fluorhaltige Tenside eingesetzt werden.

Die Applikation der erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Die Trocknung und Aushärtung der aus den erfindungsgemäßen (fluormodifizierten) Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen mit verbesserten Oberflächeneigenschaften hergestellten Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Außen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 50 °C, d.h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtungen, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 50 bis 150 °C erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

BeispieleBeispiel 1

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden n-Butylacrylat (3) und Methylmethacrylat (4) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (5) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|--|----------|
| 1. | fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 72,12 g |
| 3. | n-Butylacrylat | 20,27 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 81,07 g |
| 5. | 2,2'-Azoisobutyronitril | 1,27 g |

Beispiel 2

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|---|----------|
| 1. | fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 18,40 g |
| 3. | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat | 3,26 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 55,37 g |
| 5. | n-Butylacrylat | 6,51 g |
| 6. | 2,2'-Azoisobutyronitril | 0,80 g |

Beispiel 3

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3-{3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutylpentacyclo [9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)]octasiloxan-1-yl}propylmethacrylat ($C_{35}H_{74}O_{14}Si_8$) (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) separat gemischt und dann unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|--|----------|
| 1. | Fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (A) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 39,07 g |
| 3. | methacryloylfunktionelles POSS | 4,09 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 69,57 g |
| 5. | n-Butylacrylat | 8,18 g |
| 6. | 2,2'-Azoisobutyronitril | 1,00 g |

Beispiel 4

Die fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem polymer gebundenen Fluorgehalt von 0,64 Gew.-%, einem Festkörpergehalt von 38 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,60 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azobisisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|--|----------|
| 1. | fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion (B) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 18,19 g |
| 3. | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat | 3,26 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 55,37 g |
| 5. | n-Butylacrylat | 6,51 g |
| 6. | 2,2'-Azobisisobutyronitril | 0,80 g |

Beispiel 5

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator-Komponente 2,2'-Azobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|---|----------|
| 1. | Polyurethan-Dispersion (B) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 87,56 g |
| 3. | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat | 4,09 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 67,11 g |
| 5. | n-Butylacrylat | 10,64 g |
| 6. | 2,2'-Azobutyronitril | 1,34 g |

Beispiel 6

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3-{3,5,7,9,11,13,15-Heptaisobutypentacyclo [9.5.1.1(3,9).1(5,15).1(7,13)]octasiloxan-1-yl}propylmethacrylat ($C_{35}H_{74}O_{14}Si_8$) (3), Methylmethacrylat (4) und 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (5) separat gemischt und dann unter Rühren zugegeben. Die Initiatorkomponente 2,2'-Azoisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|---|----------|
| 1. | Polyurethan-Dispersion (B) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 40,37 g |
| 3. | methacryloylfunktionelles POSS | 2,74 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 60,34 g |
| 5. | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat | 5,49 g |
| 6. | 2,2'-Azoisobutyronitril | 0,81 g |

Beispiel 7

Die Polyurethan-Basis-Dispersion (1) mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von 3,73 Gew.-% NMP wird im Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur vorgelegt und unter gleichmäßigem Rühren mit Wasser (2) verdünnt. Anschließend werden 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat (3), Methylmethacrylat (4) und n-Butylacrylat (5) unter Rühren zugegeben. Die Initiator Komponente 2,2'-Azoisobutyronitril (6) wird danach gut eingerührt. Sodann wird die Reaktionsmischung auf 80 bis 85 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 Stunden gehalten. Anschließend wird die Dispersion auf 25 °C abgekühlt. Es wird eine feinteilige opake Hybrid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% erhalten.

| | | |
|----|--|----------|
| 1. | Polyurethan-Dispersion (B) | 400,00 g |
| 2. | Leitungswasser | 87,19 g |
| 3. | 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat | 7,47 g |
| 4. | Methylmethacrylat | 87,47 g |
| 4. | n-Butylacrylat | 11,73 g |
| 5. | 2,2'-Azoisobutyronitril | 1,04 g |

Patentansprüche

1. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften, erhältlich durch
 - a) die Herstellung einer Dispersions-Komponente (Bindemittel) auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit ggf. fluorierten Seitenketten, wobei man
 - a₁) 5 bis 100 Gewichtsteile einer ggf. lateral fluormodifizierten anionisch stabilisierten Polyurethan-Basis-Dispersion (A) mit bevorzugt ideal linear segmentierter Struktur, einem polymer gebundenem Fluorgehalt von 0 bis 5 Gew.-%, einer Hydroxylzahl und/oder Aminzahl von 0 bis 250 mgKOH/g, einem Festkörpergehalt von 20 bis 60 Gew.-%, einem Lösemittelgehalt von 0 bis 20 Gew.-% und einer mittleren Molmasse von 5 000 bis 100 000 Dalton mit einem Gemisch aus 3 bis 300 Gewichtsteilen einer Monomer-Komponente (B), bestehend aus
 - (i) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter Monomere (B)(i) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen Acrylsäure und deren Derivate und/oder Methacrylsäure und deren Derivate und/oder Styrol und dessen Derivate
 - und/oder
 - (ii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter fluormodifizierter Monomere (B)(ii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren

Doppelbindungen ausgewählt aus den Gruppen der Alkyl(per)fluoro(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylate und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylate und/oder Umsetzungsprodukte aus 1-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-3-(2-propenyl)-benzol (m-TMI) und Perfluoroalkylalkoholen

und/oder

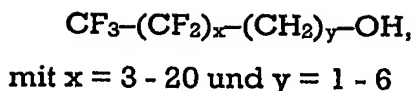
(iii) 1 bis 100 Gewichtsteilen eines oder mehrerer ungesättigter ggf. fluormodifizierter Monomere (B)(iii) mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe der reaktiven polyhedralen oligomeren Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ und R = beliebiger organischer Rest mit 1 bis 100 C-Atomen und 0 bis 50 N- und/oder 0 bis 50 O- und/oder 0 bis 50 F- und/oder 0 bis 50 Si- und/oder 0 bis 50 S-Atomen und einer Molmasse von 250 bis 25 000 Dalton,

und 0.01 bis 10 Gewichtsteilen einer Initiator-Komponente (C), bestehend aus mindestens einem lipophilen Radikalinitiator mit einer oder mehreren thermisch labilen Azo- oder Peroxo-Gruppen sowie 0 bis 200 Gewichtsteilen Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B), die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und anschließend

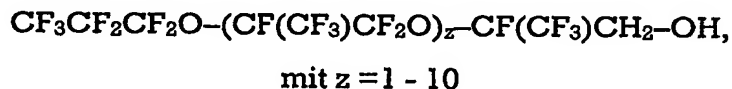
a₂) im Reaktionsgemisch aus Stufe a₁) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) innerhalb der Mizellen der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) durchführt

sowie ggf. durch

- b) die anschließende Umsetzung der Dispersions-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus der Stufe a₂) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) (Härter), wobei als Vernetzer-Komponente (D) wasserdispergierbare (Lack-)Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 25 Gew.-% eines organischen Lösemittels enthalten können.
2. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionalisierte Polyurethan-Dispersionen auf Basis von (hydrophob modifizierten) Polyalkylenglykolen, aliphatischen oder aromatischen Polyestern, Polycaprolactonen, Polycarbonaten, α,ω -Polybutadienpolyolen, α,ω -Polymethacrylatdiolen, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxanen, Makromonomeren, Telechelen, hydroxyfunktionellen Epoxid-Harzen, oxidativ trocknender Alkydharzen auf Basis von Bisepoxiden und ungesättigten Fettsäuren, hydroxyfunktionellen Polysulfiden oder Gemischen daraus eingesetzt werden.
3. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A) Polyurethan-Dispersionen eingesetzt werden, die als Baugruppen lateral fluormodifizierte Makromonomere auf Basis von Umsetzungsprodukten aus
 - a) Perfluoroalkylalkoholen, Diisocyanaten und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



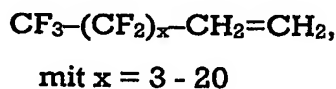
oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden,

und/oder

- b) Perfluoroalkylalkenen und Diethanolamin, wobei vorzugsweise Perfluoroalkylalkene mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden,

und/oder

- c) Alkyl(per)fluoro(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl(meth)acrylaten und/oder (Per)fluoroalkyl-(per)fluoro(meth)acrylaten und Diethanolamin

und/oder

- d) (Per)fluoroalkylalkylenoxiden und N-Methylethanolamin oder Diethanolamin

enthalten.

4. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1,5})_8$ mit $\text{R} = \text{Methacryloyloxypropyl}$ und ggf. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ und/oder H und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ -Alkyl und/oder $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ -Cycloalkyl und/oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl und/oder $(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMe}$ und/oder Aminopropyl und/oder Epoxypropyl und/oder Dimethoxysilyloxy und/oder Isocyanatopropyl und/oder Triethoxysilylpropyl eingesetzt werden.
5. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (B)(iii) reaktive polyhedrale oligomere Polysilasesquioxane (POSS) der allgemeinen Formel



verwendet werden,

wobei

$a = 0$ oder 1 ,

$b = 0$ oder 1 ,

$a + b = 1$,

$m = 2, 6, 8, 10, 12$ sowie

$\text{R} = \text{Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,}$

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

bedeuten und sowohl die Substituenten vom Typ R als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

6. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) ein Radikal-Initiator eingesetzt wird, der bei einer Zerfallstemperatur im Bereich von 40 bis 120 °C eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist.
7. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (C) 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und/oder 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) eingesetzt wird.
8. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Initiator/Monomer-Molverhältnis der Komponenten (B) und (C) auf einen Wert von 0,001 bis 0,05 eingestellt wird.
9. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im anionisch modifizierten Polyurethan-Hybrid-Polymer aus den Komponenten (A) bis (C) der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen auf 5 bis 25 meq·(100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 10 bis 20 meq·(100 g)⁻¹, und die Säurezahl auf 2,5 bis 15 meq KOH·g⁻¹, vorzugsweise auf 5 bis 12,5 meq KOH·g⁻¹, eingestellt wird.

10. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörper-Gehalt an fluormodifiziertem Polyurethan-Hybrid-Polymer bestehend aus den Komponenten (A) bis (C), auf 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion eingestellt wird.
11. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der anteiligen Festkörper-Gehalte aus (fluormodifiziertem) Polyurethan-Harz aus der Komponente (A) und (fluormodifiziertem) Polymer-Harz aus den Komponenten (B) und (C) auf 20 zu 80 bis 80 zu 20 Gew.-%, vorzugsweise auf 40 zu 60 bis 60 zu 40 Gew.-%, eingestellt wird.
12. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethan-Dispersionen oder Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersionen weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln enthalten.
13. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen 50 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 400 nm, beträgt.
14. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Molmasse (Zahlenmittel) 50 000 bis 500 000 Dalton beträgt.
15. Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (D) zur Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) 1 : 3 bis 1 : 5 beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass eine Dispersions-Komponente hergestellt wird, indem man
- a₁) eine ggf. fluormodifizierte Polyurethan-Basis-Dispersion (A) ggf. mit Wasser verdünnt und mit einem vorgefertigten Gemisch der Komponenten (B) und (C) sowie mit Wasser versetzt, wobei die Monomer-Komponente (B) oder deren Einzelbestandteile, die Initiator-Komponente (C) und das Wasser gleichzeitig, nacheinander oder im Gemisch der Polyurethan-Basis-Dispersion (A) zudosiert werden können und schließlich
 - a₂) durch den thermischen Zerfall der Komponente (C) eine radikalische Polymerisation der Komponente (B) durchführt
- sowie ggf. durch
- b) die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (C) aus Stufe a₂) anschließend mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (D) umsetzt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a₁) bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a₂) bei einer Temperaturdifferenz von ± 10 °C bezogen auf die Temperatur, bei der die Komponente (C) eine Halbwertszeit von 1 Stunde aufweist, durchgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe a₂) vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 ± 10 °C bei Verwendung von 2,2'-Azobisisobutyronitril als Komponente (C) durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation in der Reaktionsstufe a₂) ohne weitere Emulgatoren durchgeführt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufe b) bei einer Temperatur von 15 bis 35 °C, vorzugsweise bei 20 bis 30 °C, durchgeführt wird.
22. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie in ein- oder zweikomponentiger Form eingesetzt wird.
23. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei zweikomponentiger Applikation formulierte oder unformulierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion als Bindemittel-Komponente und wasseremulgierbare (Lack-)Polyisocyanate als Härter-Komponente eingesetzt werden.
24. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion einem der Ansprüche 22 oder 23 im Bau- oder Industriebereich zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen, wie
 - a) Anorganische Oberflächen,
wie z.B. poröse, saugende, raue und polierte Baumaterialien

und Bauwerkstoffe aller Art (wie z. B. Beton, Gips, Kieselsäure und Silikate, Kunststein, Naturstein (wie z. B. Granit, Marmor, Sandstein, Schiefer, Serpentin), Ton, Zement, Ziegel) sowie Emaille, Füllstoffe und Pigmente, Glas, Keramik, Metalle und Metalllegierungen,

- b) Organische Oberflächen,
wie z. B. Holz und Holzwerkstoffe, Holzfurnier,
glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK), Kunststoffe, Leder,
Naturfasern, polare organische Polymere aller Art,
Verbundmaterialien.

25. Verwendung der Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion nach einem der Ansprüche 22 bis 24 zur permanenten öl- und wasserabweisenden Oberflächenbehandlung bzw. -modifizierung von mineralischen und nichtmineralischen Untergründen in den Anwendungsbereichen

Bau, wie z. B.

- Antigraffiti / Antisoiling Coatings ,
- Easy-To-Clean Coatings,
- weitere Beschichtungen aller Art (wie z. B. Balkonbeschichtungen, Dach(ziegel)beschichtungen, Einbrennlacke, Farben und Lacke, Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen, leicht-, mittel und hochbelastbare Industrieböden, Parkdeckbeschichtungen, Sportböden),
- Abdichtungen,
- Betonfertigteile,
- Betonformteile,
- Fliese und Fuge,
- Kleb- und Dichtstoffe,
- Lärmschutzwände,

- Korrosionsschutz,
- Putze und Dekorputze,
- Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) und Wärmedämmsysteme (WDS)

sowie

- Nichtbau und Industrie, wie z. B.
- Automobilindustrie,
- Coil Coatings,
- Einbrennlacke,
- Glasfassaden und Glasoberflächen,
- Keramik und Sanitärkeramik,
- Lederzurichtung,
- oberflächenmodifizierte Füllstoffe und Pigmente,
- Papierbeschichtung,
- Rotoren von Windkraftanlagen,
- Schiffsfarben.

Zusammenfassung

Es wird eine ggf. fluorierte Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion mit verbesserten Oberflächeneigenschaften (niedrige kritische Oberflächenspannungen γ_c und sehr hohe Kontaktwinkel Θ) beschrieben, die erhältlich ist, durch

- a) die Herstellung einer Dispersions-Komponente (Bindemittel) auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion eines ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Polyurethan-Polymer-Hybrids mit ggf. fluorierten Seitenketten

sowie ggf.

- b) die anschließende Umsetzung der Dispersions-Komponente aus Stufe a) mit einer Vernetzer-Komponente (D).

Die erfindungsgemäße Polyurethan-Polymer-Hybrid-Dispersion kann hierbei lösemittelfrei oder lösemittelarm und mit hohen Festkörpergehalten hergestellt werden und benötigt nur einen sehr geringen Bedarf an stabilisierenden Gruppen.